

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/30101> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Fedoseev, Gleb Sergeevich

Title: Atom addition reactions in interstellar ice - new pathways towards molecular complexity in space -

Issue Date: 2014-12-10

Atoom additie reacties in interstellair ijs: Nieuwe routes richting moleculaire complexiteit in de ruimte

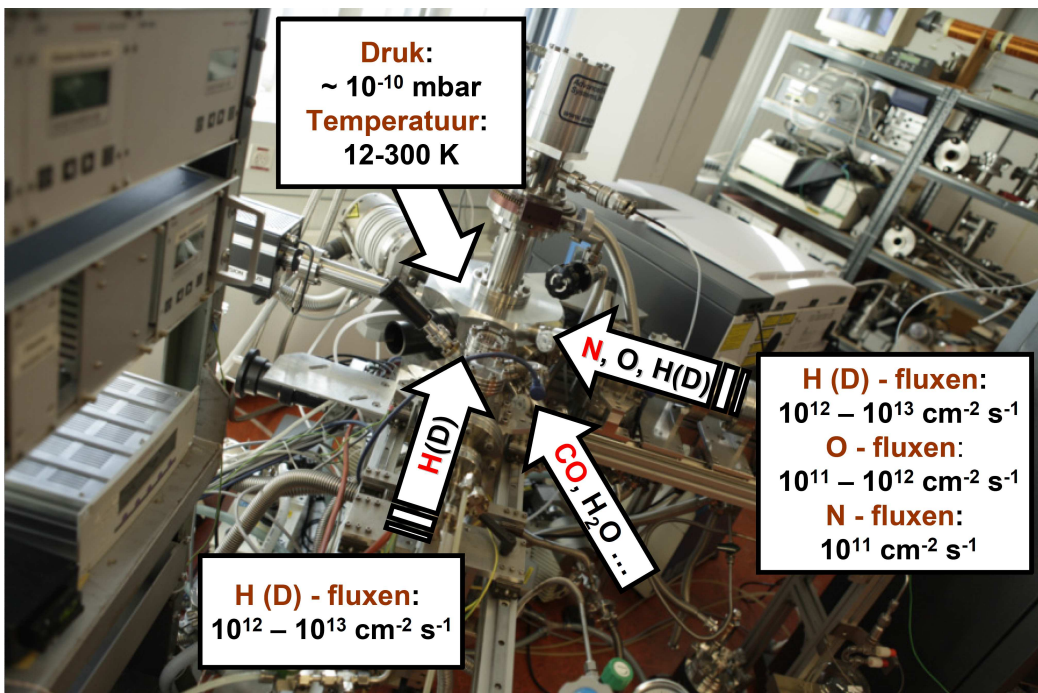
Introductie

Het interstellair medium (ISM) is een zeer ijle omgeving, bestaande uit gas, stof en ijs; het speelt echter wel een belangrijke rol in de evolutie van ons sterrenstelsel. Het gas (99% qua massa) en ijzige stof deeltjes (1%) zijn de overblijfselen van dode sterren en tegelijkertijd ook de bouwstenen van nieuwe sterren en planeten. Het gas bestaat vooral uit waterstof (H, 70%), helium (He, 28%) en slechts een klein deel bestaat uit zwaardere elementen, terwijl het stof voornamelijk is opgebouwd uit silicaat deeltjes en koolstofhoudend materiaal. Een goed begrip van de vele fysische en chemische processen die plaatsvinden in het ISM is nodig om de processen die uiteindelijk tot ster- en planeetvorming leiden te kunnen beschrijven. Momenteel is onomstotelijk vastgesteld dat er meer dan 180 verschillende moleculen in het ISM voorkomen. Ruim 50 van deze moleculen bestaan uit 6 of meer atomen en worden daarmee gezien als 'complexe' moleculen. Sommige worden in de gas fase gevormd, maar van andere moleculen, zoals water, koolstofdioxide, methanol, ammonia, mierenzuur en het grotere dimethylether, glycolaldehyde en etheenglycol wordt aangenomen dat deze in het ISM via oppervlakte reacties op ijzige stofdeeltjes ontstaan. Bij oppervlakte reacties spelen niet-energetische reacties tussen twee neutrale moleculen een belangrijke rol. De studie van dit soort reacties in het laboratorium is het onderwerp van dit proefschrift. Ze zijn vooral van belang tijdens een specifiek evolutionair stadium in de stervormingscyclus, het zogenaamde donkere wolk stadium, wanneer een jonge ster wordt gevormd, maar de ster nog niet geboren is. In dit stadium zijn de stofdeeltjes bedekt met een laagje ijs hetgeen een reservoir met moleculen oplevert. Niet-energetische processen geïnitieerd door 'bombardementen' van het ijzige stofdeeltje met vrije atomen, voornamelijk waterstof (H), maar ook deuterium (D), stikstof (N), zuurstof (O), stikstof (N) and koolstof (C), ontketenen een fascinerende vaste stof chemie die resulteert in de vorming van kleinere moleculen, zoals water, maar ook van COMs: complexe organische moleculen. Grootschalige astronomische waarnemingsprojecten bevestigen dat donkere interstellaire wolken een rijke chemie bezitten. Omdat het juist in deze regio's is waar nieuwe ster en planeten ontstaan, zijn laboratorium experimenten belangrijk, zodat wetenschappers in staat zijn de link te maken tussen interstellaire chemie en het ontstaan van organische moleculen, zoals die op aarde aanwezig zijn en hebben bijgedragen aan het ontstaan van het leven.

SURFRESIDE² (Hoofdstuk 2)

De vooruitgang in ultra-hoog vacuum cryogene oppervlakte technieken en de

beschikbaarheid van intense atoom bundels hebben ervoor gezorgd dat het sinds enkele jaren mogelijk is om atoom additie reacties in interstellair ijs analogen in detail te bestuderen. De meerderheid van de experimenten beschreven in dit proefschrift is uitgevoerd met SURFRESIDE² (SURFace Reaction Simulation Device – vrij vertaald Oppervlakte Reacties Simulatie Apparaat), een nieuwe ultrahoog vacuüm (UHV) opstelling die volledig is gewijd aan het onderzoek van reacties in interstellair ijs. De opstelling is afgebeeld op de foto in figuur 1 en de experimentele details staan beschreven in hoofdstuk 2. De opstelling is ontworpen om atoom (H, D, N, O) en radicaal (OH, NH, NH₂) additie reacties in interstellaire ijs analogen te bestuderen bij zeer lage (astronomisch relevante) temperaturen, zo'n 13 K (ongeveer 260 graden onder nul). Het gebruik van een dubbele atoom bundel maakt het mogelijk dat een ijs wordt blootgesteld aan de gelijktijdige inwerking van verschillende soorten atomen en radicalen en dat zorgt ervoor dat het aantal mogelijk te bestuderen reactie routes aanzienlijk toeneemt. Een ander belangrijk kenmerk is de aanwezigheid van twee onafhankelijke moleculaire depositie bundels. Dit maakt het mogelijk om ijs te groeien onder verschillende co-depositie condities. Zo kan H₂O gebruikt worden om waterrijk polair ijs te simuleren, terwijl CO een apolair ijs nabootst. Als gevolg daarvan kan de invloed van polariteit op specifieke reacties en van interacties tussen de reactant en ijs componenten systematisch worden geverifieerd. Voor de diagnostiek worden infrarood spectroscopie – RAIRS - en massa spectrometrie - TPD QMS - gebruikt. Het is hiermee mogelijk het ijs *in situ* te onderzoeken.



Figuur 1. SURFRESIDE²

De flux van H-, D-, N-, en O- atomen is kwantitatief gekarakteriseerd. Daardoor biedt SURFRESIDE² niet alleen de mogelijkheid om reactieschema's te visualiseren, maar ook de reacties die plaatsvinden te kwantificeren. H- en D- atoom fluxen zijn vastgesteld aan de hand van Quadrupool Massa Spectrometrie, een welbekende methode. De N- en O- atoom fluxen zijn indirect gekwantificeerd, door te kijken naar reacties waarvan de verwachte conversie efficiëntie gelijk is aan 1. De combinatie van ultrahoog vacuüm (UHV~10⁻¹⁰ mbar) gekwantificeerde atoom fluxen, een nauwkeurige temperatuurscontrole (13-300 K), RAIRS en/of TPD QMS als detectiemethoden, maakt het mogelijk reacties in het ijs systematisch te bestuderen. Het uiteindelijke doel van dit onderzoek is om te begrijpen of, hoe en hoe effectief de vorming van COMs is. De resultaten daarvan kunnen direct worden vergeleken met astronomische waarnemingen of als input voor astrochemische simulaties die de donkere periode in het stervormingsproces nabootsen.

Voortbordurend op werk eerder verricht in Leiden, waarbij de nadruk lag op atoom additie reacties in cryogeen ijs (promotie werk van Dr. Bisschop en Dr. Ioppolo), richt het promotie onderzoek beschreven in dit proefschrift zich met name op vaste stof reacties waarbij stikstof (N) betrokken is of reacties die resulteren in grote COMs.

Een interstellair vaste stof stikstof chemie netwerk (Hoofdstuk 3, 4, 5 en 6)

Moleculen die stikstof bevatten zijn essentieel voor het leven op aarde. Het is echter een grote stap van de eenvoudige stikstofhoudende moleculen in interstellair ijs naar complexe organische moleculen van astrobiologisch belang, inclusief aminozuren. Tot nu toe was de vaste stof stikstof chemie aan ijs oppervlakken nauwelijks bestudeerd en met name de reacties tussen twee neutrale moleculen, d.w.z. zonder inwerking van energetische straling (UV licht of kosmische straling) is slecht begrepen. In de hoofdstukken 3-5 van dit proefschrift wordt de experimentele afleiding van een zeer compleet stikstof chemie netwerk beschreven waarbij stikstof oxides (NO, NO₂, N₂O) en H-, O- en N- atomen betrokken zijn.

De oppervlakte hydrogenatie van NO vindt zonder barriere plaats en leidt tot de vorming van hydroxylamine (NH₂OH) - een pre-biotisch molecuul dat tot dusver niet gedetecteerd is in de ruimte, maar waarvoor astrochemische modellen (beschreven in hoofdstuk 3) relatief hoge hoeveelheden voorspellen (7·10⁻⁹ i.v.t. H₂) tegen het einde van de levensduur van een donkere wolk. O- en N- atoom reacties met vast NO hebben ook een lage activerings energie, hetgeen resulteert in de vorming van NO₂ en N₂. Het gevolgde reactie pad is niet sterk afhankelijk van de ijsomgeving; vergelijkbare resultaten worden gevonden voor H₂O-rijk (polair) en CO-rijk (apolair) ijs. Vastgevroren NO₂ valt uiteen na botsing met een atoom en daarbij ontstaan stikstof oxides zoals NO, N₂O, en andere moleculen zoals HNO, NH₂OH en H₂O. Wanneer NO₂ gemengd wordt in een CO-rijk

(d.w.z. interstellair meer relevant) ijs, worden ook CO₂ en HCOOH geproduceerd. De stabiele (eind)producten van de samengevoegde reactienetwerken - NO+H/O/N en NO₂+H/O/N - zijn NH₂OH, H₂O, N₂ en N₂O.

In hoofdstuk 6 is dit reactienetwerk verder uitgebreid door experimenteel onderzoek van niet-energetische reacties die leiden tot de vorming van NH₃ en HNCO. Ammonia (NH₃) blijkt efficiënt te worden gevormd door drie sequentiële H-atoom addities aan N-atomen. Daarnaast laten we zien dat in een CO-rijk interstellair ijs analoog, de vorming van NH₃ wordt afgeremd door de vorming van HNCO. De interactie van CO moleculen met NH radicalen - een van de tussenproducten tijdens de vorming van NH₃ - verstoort het reactie pad. Dit is een belangrijke experimentele conclusie. Allereerst laat het zien dat net zoals bij de hydrogenatie van O₂ en NO₂, reactieroutes niet onafhankelijk kunnen worden behandeld en dat mogelijke reacties van tussenproducten met omgevingsmoleculen mee in de overweging moeten worden genomen. Ten tweede is de vorming van HNCO door de interactie van NH met CO het eerste voorbeeld van een reactie waarbij een N-C binding wordt gevormd zonder tussenkomst van energetische processen zoals UV licht of kosmische straling. Deze route naar HNCO is een belangrijke stap om de astronomische waarneming van de zogenaamde XCN spectrale ijs band te verklaren: HNCO kan gemakkelijk converteren tot OCN⁻ via thermisch geïnduceerde zuur-base reacties.

Een groot aantal verschillende reacties is bestudeerd in Hoofdstuk 3-6 en de efficiëntie van deze reacties is samengevat in Tabel 1.

Tabel 1. Efficiëntie van de belangrijkste oppervlakte reacties die zijn besproken in Hoofdstukken 3-6.

Geen barriere	Kleine barriere	Barriere	Geen reactie
NO + 3H → NH ₂ OH ^b	NO + O ₂ → NO ₂ + O	CO + H → HCO	NO + H ₂
NO + O → NO ₂		H ₂ CO + H → CH ₃ O	NO + N ₂
NO + N → N ₂ + O		(NO) ₂ + O ₂ → (NO ₂) ₂	NO ₂ + H ₂
NO + NO → (NO) ₂		(NO) ₂ + N → N ₂ O + NO ₂ + O	NO ₂ + O ₂
NO + NO ₂ → ONNO ₂		NH + CO → HNCO	NO ₂ + N ₂
NO ₂ + H → NO + OH			N ₂ O + H
NO ₂ + O → NO + O ₂			N ₂ O + O
NO ₂ + N ^a → N ₂ O + O			N ₂ O + N
NO ₂ + NO ₂ → (NO ₂) ₂			
N + 3H → NH ₃ ^b			

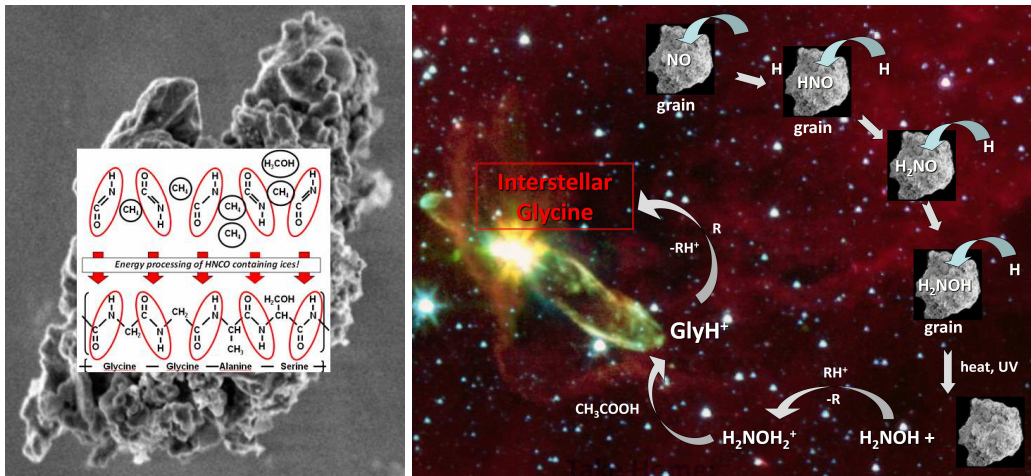
^aDeze reactie heeft mogelijk een kleine barriere. ^bDrie opeenvolgende H-atoom addities.

Hoofdstuk 7 is hieraan gerelateerd door de efficiëntie te bespreken van reacties waarin deuterium een rol speelt, specifiek toegepast op NH₃ en resulterend in NH₂D, NHD₂ en ND₃.

HNCO and NH₂OH als een mogelijk startpunt voor de vorming van eenvoudige aminozuren (Hoofdstukken 3-6)

De aanwezigheid van HNCO, OCN⁻ of NH₂OH in interstellair ijs in de protostellaire fase is belangrijk voor de astrobiologie. Gedurende deze fase wordt interstellair stof blootgesteld aan verschillende processen die energie leveren en daarmee reacties kunnen starten. Deze bestaan uit onder andere, temperatuurverhoging, UV straling of interactie met elektronen of ionen (kosmische straling). Deze processen kunnen de samenstelling van de ijs mantels drastisch veranderen. Met name in het geval van kosmische straling kan de energie die vrijkomt bij inslag leiden tot het uiteenvallen van honderden tot duizenden moleculaire bindingen langs het pad dat het ion volgt, resulterend in de vorming van reactieve fragmenten. Deze fragmenten kunnen recombineren en weer andere en complexere moleculen vormen. Uiteindelijk kan een complex polymeer gevormd worden dat hoge temperaturen kan weerstaan. Zoals te zien in het linker paneel van figuur 2 zijn HNCO moleculen onderdeel van de peptide bindingen [-(H)N-C(O)-] tussen elke set van twee aminozuren. Bovendien bevat het eenvoudigste aminozuur, polyglycine, niets dan HNCO en CH₂ fragmenten. Als OCN⁻ inderdaad aanwezig is in het ijs (in plaats van HNCO), dan kunnen de anionen van aminozuren en anionische fragmenten daarvan ook gevormd worden.

Tijdens de vorming van de protoster kan een deel van het ijs sublimeren of niet-thermisch desorberen. Daarom is het belangrijk te weten uit welke componenten een ijs bestaat alvorens de energetische processen domineren. Dat geldt in het bijzonder voor hydroxylamine waarvan in dit onderzoek wordt aangetoond dat het efficiënt gevormd kan worden in de vaste stof via een niet-energetische route in de vroege stadia van stervorming. Tegelijkertijd kan NH₂OH ook gezien worden als startpunt in de synthese van eenvoudige aminozuren. Er wordt aangenomen dat hydroxylamine dat als het ware opgeslagen ligt in de ijs mantels aan het begin van de ineenstorting van de wolk, in een later stadium beschikbaar komt voor vervolg reacties. Dit geldt dan met name wanneer de protoster vormt en UV straling en thermische processen dominant worden (zie ook het rechter paneel van Figuur 2); het is goed mogelijk dat de synthese van aminozuren in een interstellaire omgeving begint met de desorptie van NH₂OH. De sleutel van het slagen van een dergelijk mechanisme ligt bij reacties tussen geprotoneerd hydroxylamine en carboxyl zuren. Ook al is het verloop van deze reacties aangetoond bij kamertemperatuur, dit is nog niet het geval voor astrochemisch relevante temperaturen.



Figuur 2. Mogelijke vormingsroute van de simpelste aminozuren, zoals besproken in dit proefschrift.

Eenvoudige suikers in interstellair ijs (Hoofdstuk 8)

In het afsluitende hoofdstuk van dit proefschrift worden de astrobiologische implicaties verder uitgebreid naar de eerste voorbeelden van de twee andere klassen prebiotische verbindingen - aldoses en polyolen. Glycolaldehyde ($\text{HC(O)CH}_2\text{OH}$) en etheenglycol ($\text{H}_2\text{C(OH)CH}_2\text{OH}$) zijn de kleinste moleculen binnen dit type verbindingen. Beide moleculen zijn onomstokelijk waargenomen in het ISM. Beide moleculen ontstaan door aan CO ijs waterstof atomen toe te voegen. Omdat CO een van de laatste moleculen is die vastvriezen in de ruimte, wordt verwacht dat ijs in koude donkere interstellaire wolken een CO-coating bezit. De vorming van glycolaldehyde en etheenglycol vindt gelijktijdig plaats met de vorming van de twee belangrijkste producten hydrogenatie producten van CO: H_2CO en CH_3OH . Hier wordt voor de eerste keer aangetoond, dat het reguliere hydrogenatie schema van CO ook leidt tot de vorming van zulke complexe moleculen. Een ronduit belangrijk punt binnen dit schema is de vorming van het koolstof skelet (C-C binding) door $\text{HCO} + \text{HCO}$ recombinitie.

In hoofdstuk 8 wordt verder beschreven hoe deze experimentele resultaten kunnen worden geïmplementeerd in een astrochemisch model gebaseerd op een continue 'random walk' Monte-Carlo methode. Dit schept de mogelijkheid om uitgaande van de laboratorium data de microscopische stof-oppervlakte chemie te simuleren en te extrapoleren van typische laboratorium waarden tot tijdschalen in het interstellaire medium. De methode houdt rekening met de locatie van individuele moleculen in het ijs en maakt het mogelijk om de hoeveelheid glycolaldehyde en etheen glycol in de vaste stof in compacte interstellaire wolken te voorspellen. Het is nu aan de astronomen om met behulp van waarnemingen deze resultaten verder te onderbouwen.